

Rec'd PCT/PTO 07 SEP 2003

10/506717

日本特許庁

PCT/JP 03/02630

JAPAN PATENT OFFICE

06.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 3月 7日

REC'D 05 MAY 2003

WIPO PCT

出願番号
Application Number:

特願 2002-061917

[ST.10/C]:

[JP 2002-061917]

出願人
Applicant(s):

科学技術振興事業団
宇部興産株式会社

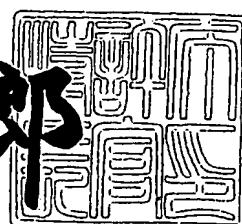
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17 (a) OR (b)

2003年 4月 15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特 2003-3026456

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
 【整理番号】 JSP02002
 【提出日】 平成14年 3月 7日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 H01M 8/10
 【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市宮前区土橋 3-15-2
 【氏名】 山口 猛央
 【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内
 【氏名】 大矢 修生
 【発明者】
 【住所又は居所】 東京都板橋区赤塚新町 3-32-5-303
 【氏名】 中尾 真一
 【特許出願人】
 【識別番号】 396020800
 【氏名又は名称】 科学技術振興事業団
 【代表者】 沖村 憲樹
 【特許出願人】
 【識別番号】 000000206
 【氏名又は名称】 宇部興産株式会社
 【代表者】 常見 和正
 【代理人】
 【識別番号】 100103447
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 井波 実
 【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 112738

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解質膜及びそれを用いた固体高分子型燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔性基材の細孔にプロトン伝導性を有する第1ポリマーを充填してなる電解質膜であって、前記多孔性基材が、ポリイミド類及びポリアミド類からなる群から選ばれる少なくとも1種の第2ポリマーを有してなる、上記電解質膜。

【請求項2】 前記多孔性基材が、芳香族ポリイミド類から選ばれる少なくとも1種を有してなる請求項1記載の電解質膜。

【請求項3】 前記多孔性基材が、芳香族ポリアミド類から選ばれる少なくとも1種を有してなる請求項1記載の電解質膜。

【請求項4】 前記多孔性基材が、平均細孔径：0.01～1μm、空孔率：20～80%、厚さ5～300μmである請求項1～3のいずれか1項記載の電解質膜。

【請求項5】 前記多孔性基材が、耐熱温度が200℃以上であり、且つ105℃で8時間の熱処理を行った場合の熱収縮率が±1%以下である請求項1～4のいずれか1項記載の電解質膜。

【請求項6】 前記多孔性基材が、その内部においてポリマー相と空間相とが網目構造を有して微細な連続孔を形成し、且つ膜の両表面で多孔質構造を有する請求項1～5のいずれか1項記載の電解質膜。

【請求項7】 前記第1ポリマーが前記基材の細孔内表面にその一端を結合したポリマーである請求項1～6のいずれか1項記載の電解質膜。

【請求項8】 前記基材の細孔に、プロトン伝導性を有する第3ポリマーをさらに充填してなる請求項1～7のいずれか1項記載の電解質膜。

【請求項9】 請求項1～8のいずれか1項記載の電解質膜を有する燃料電池。

【請求項10】 請求項1～8のいずれか1項記載の電解質膜を有する固体高分子型燃料電池。

【請求項11】 請求項1～8のいずれか1項記載の電解質膜を有する直接

型メタノール固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は一般的に電解質膜及び該電解質を用いた燃料電池に関し、詳細には電解質膜及び該電解質を用いた直接型メタノール固体高分子型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

地球的な環境保護の動きが活発化するにつれて、いわゆる温暖化ガスやNO_xの排出防止が強く叫ばれている。これらのガスの総排出量を削減するために、自動車用の燃料電池システムの実用化が非常に有効と考えられている。

【0003】

固体高分子型燃料電池（PEFC、Polymer Electrolyte Fuel Cell）は、低温動作、高出力密度、発電反応で水しか生成されないという優れた特徴を有している。なかでも、メタノール燃料のPEFCは、ガソリンと同様に液体燃料として供給が可能なため、電気自動車用動力として有望であると考えられている。

【0004】

固体高分子型燃料電池は、改質器を用いてメタノールを水素主成分のガスに変換する改質型と、改質器を用いずにメタノールを直接使用する直接型（DMFC、Direct Methanol Polymer Fuel Cell）の二つのタイプに区分される。直接型燃料電池は、改質器が不要であるため、1)軽量化が可能である。また、2)頻繁な起動・停止に耐えうる、3)負荷変動応答性も大幅に改善できる、4)触媒被毒も問題にならないなどの大きな利点があり、その実用化が期待されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、メタノール燃料のPEFCの電解質として、i) メタノール透過阻止性（メタノールが電解質を透過しないこと）；ii) 耐久性、より詳しくは高温（80°C以上）運転での耐熱性；iii) 起動・終了によって膜への液湿润・乾燥に伴う面積変化がないか又は少ないと；及びiv) プロトン伝導性；v) 薄膜

化；vi) 化学的耐性などを有することが求められているが、これらの要件を十分に満たす電解質膜は存在しなかった。

また、ポータブル用のメタノール燃料PEFCという観点においては、i) メタノール透過阻止性が重要であり、且つ常温付近での運転が可能であることが重要となる一方、高温での耐久性は重要度が低くなる。

【0006】

よって、本発明の目的は、上記要件を満たす電解質膜を提供することにある。特に、本発明の目的は、上記要件のうち、i) メタノール透過阻止性に優れ、ii) 面積変化がないか又は低下したものであり、且つiv) プロトン伝導性が優れた電解質膜を提供することにある。

また、本発明の目的は、上記目的の他に、又は上記目的に加えて、上記の要件を有する電解質膜を有する燃料電池、特に固体高分子型燃料電池、より具体的には直接型メタノール固体高分子型燃料電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、銳意検討の結果、以下の発明により、上記目的を達成できることを見出した。

<1> 多孔性基材の細孔にプロトン伝導性を有する第1ポリマーを充填してなる電解質膜であって、前記多孔性基材が、ポリイミド類及びポリアミド類からなる群から選ばれる少なくとも1種の第2ポリマーを有してなる、上記電解質膜

【0008】

<2> 上記<1>において、多孔性基材が、芳香族ポリイミド類から選ばれる少なくとも1種を有してなるのがよい。

<3> 上記<1>において、多孔性基材が、芳香族ポリアミド類から選ばれる少なくとも1種を有してなるのがよい。

【0009】

<4> 上記<1>～<3>のいずれかにおいて、多孔性基材が、平均細孔径：0.01～1μm、空孔率：20～80%、厚さ5～300μmであるのがよ

い。

<5> 上記<1>～<4>のいずれかにおいて、多孔性基材が、耐熱温度が200℃以上であり、且つ105℃で8時間の熱処理を行った場合の熱収縮率が±1%以下であるのがよい。

【0010】

<6> 上記<1>～<5>において、多孔性基材が、その内部においてポリマー相と空間相とが網目構造を有して微細な連続孔を形成し、且つ膜の両表面で多孔質構造を有するのがよい。

<7> 上記<1>～<6>において、第1ポリマーが前記基材の細孔内表面にその一端を結合したポリマーであるのがよい。

<8> 上記<1>～<7>において、基材の細孔に、プロトン伝導性を有する第3ポリマーをさらに充填してなるのがよい。

【0011】

<9> 上記<1>～<8>のいずれかの電解質膜を有する燃料電池。

<10> 上記<1>～<8>のいずれかの電解質膜を有する固体高分子型燃料電池。

<11> 上記<1>～<8>のいずれかの電解質膜を有する直接型メタノール固体高分子型燃料電池。

【0012】

<12> カソード極、アノード極、及び該両極に挿まれた電解質を有する固体高分子型燃料電池であって、前記電解質が、多孔性基材の細孔にプロトン伝導性を有する第1ポリマーを充填してなり、該多孔性基材が、ポリイミド類及びポリアミド類からなる群から選ばれる少なくとも1種の第2ポリマーを有してなる、上記固体高分子型燃料電池。

【0013】

<13> 上記<12>において、多孔性基材が、芳香族ポリイミド類から選ばれる少なくとも1種を有してなるのがよい。

<14> 上記<12>において、多孔性基材が、芳香族ポリアミド類から選ばれる少なくとも1種を有してなるのがよい。

【0014】

<15> 上記<12>～<14>のいずれかにおいて、多孔性基材が、平均細孔径：0.01～1μm、空孔率：20～80%、厚さ5～300μmであるのがよい。

<16> 上記<12>～<15>のいずれかにおいて、多孔性基材が、耐熱温度が200℃以上であり、且つ105℃で8時間の熱処理を行った場合の熱収縮率が±1%以下であるのがよい。

【0015】

<17> 上記<12>～<16>において、多孔性基材が、その内部においてポリマー相と空間相とが網目構造を有して微細な連続孔を形成し、且つ膜の両表面で多孔質構造を有するのがよい。

<18> 上記<12>～<17>において、第1ポリマーが前記基材の細孔内表面にその一端を結合したポリマーであるのがよい。

<19> 上記<12>～<18>において、基材の細孔に、プロトン伝導性を有する第3ポリマーをさらに充填してなるのがよい。

<20> 上記<12>～<19>のいずれかにおいて、固体高分子型燃料電池が、直接型メタノール固体高分子型燃料電池であるのがよい。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の電解質膜は、多孔性基材の細孔にプロトン伝導性を有する第1ポリマーを充填してなり、多孔性基材が、ポリイミド類及びポリアミド類からなる群から選ばれる少なくとも1種の第2ポリマーを有してなる。

【0017】

第2のポリマーとして、ポリイミド類及びポリアミド類からなる群から選ばれる少なくとも1種であるのがよい。特に、芳香族ポリイミド類及び芳香族ポリアミド類からなる群から選ばれる少なくとも1種であるのがよく、好ましくは芳香族ポリイミド類から選ばれる少なくとも1種であるのがよい。

【0018】

本明細書において、ポリイミド類、特に芳香族ポリイミド類とは次のようなものをいう。即ち、ポリイミド類とは、テトラカルボン酸成分と、ジアミン成分、好ましくは芳香族ジアミン成分と、を重合して得られたポリアミック酸或いはその部分的にイミド化したポリイミド前駆体を、さらに熱処理或いは化学処理することで閉環して得られたものをいう。本発明のポリイミド類は、耐熱性を有する。なお、イミド化率は、約50%以上であるのがよく、好ましくは70%以上、より好ましくは70~99%であるのがよい。

【0019】

また、本明細書において、ポリアミド類、特に芳香族ポリアミド類とは次のようなものをいう。即ち、ポリアミド類とは、酸アミド結合($-CONH-$)によってポリマーを形成したものをいい、特に芳香族ポリアミド類とは、ポリマーの主鎖にフェニル基を含むものをいう。

【0020】

本発明に用いることができるポリイミド類について、以下により詳細に説明する。

ポリイミド前駆体の溶媒として用いる有機溶媒は、パラクロロフェノール、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ピリジン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、フェノール、クレゾールなどが挙げられる。

【0021】

テトラカルボン酸成分とジアミン成分とは、上記の有機溶媒中に大略等モル溶解、重合して、対数粘度(30°C、濃度；0.5g/100mL NMP)が0.3以上、特に0.5~7であるポリイミド前駆体が製造される。また、重合を約80°C以上の温度で行った場合に、部分的に閉環してイミド化したポリイミド前駆体が製造される。

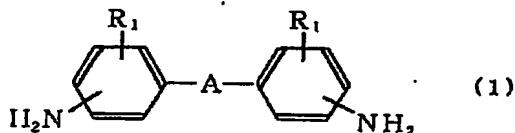
【0022】

ジアミンとしては、例えば、下記一般式(1)又は(2)(ただし、一般式において、R₁またはR₂は、水素、低級アルキル、低級アルコキシなどの置換基であり、Aは、O、S、CO、SO₂、SO、CH₂、C(CH₃)₂などの二

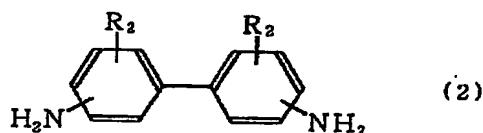
価の基である。) で示される芳香族ジアミン化合物が好ましい。なお、一般式(1)における2つのR₁は同一でも異なっていてもよく、同様に一般式(2)における2つのR₂は同一でも異なっていてもよい。

【0023】

【化1】



または



【0024】

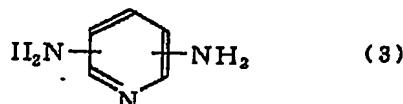
具体的には、芳香族ジアミン化合物として、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル(以下、D A D Eと略記することもある)、3, 3' -ジメチル-4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' -ジエトキシ-4, 4' -ジアミノジフェニルエーテルなどが挙げられる。また、上記芳香族ジアミン化合物をパラフェニレンジアミンでその一部が置換されていてもよい。

また、上記以外のジアミンとしては、例えば下記一般式(3)で示されるジアミノピリジン化合物であってもよく、具体的には、2, 6-ジアミノピリジン、3, 6-ジアミノピリジン、2, 5-ジアミノピリジン、3, 4-ジアミノピリジンなどが挙げられる。

なお、ジアミン成分は、上記の各ジアミンを2種以上組合わせて用いてもよい。

【0025】

【化2】



【0026】

テトラカルボン酸成分として、好適にはビフェニルテトラカルボン酸を挙げることができる。例えば、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下、s-BPDAと略記することもある）、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下、a-BPDAと略記することもある）が好ましいが、2, 3, 3', 4' - 又は3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸、あるいは2, 3, 3', 4' - 又は3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸の塩またはそれらのエステル化誘導体であってもよい。ビフェニルテトラカルボン酸成分は、上記の各テトラカルボン酸類の混合物であってもよい。

【0027】

また、テトラカルボン酸成分は、前述のビフェニルテトラカルボン酸類のほかに、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4' - ベンゾウェノンテトラカルボン酸、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)チオエーテル、あるいはそれらの酸無水物、塩またはエステル化誘導体などの芳香族テトラカルボン酸類であってもよい。また、脂環族テトラカルボン酸成分を、全テトラカルボン酸成分に対して10モル%以下、特に5モル%以下の割合で含有してもよい。

【0028】

重合されたポリイミド前駆体は、前記有機溶媒に0.3～60重量%、好ましくは1%～30重量%の割合で溶解してポリイミド前駆体溶液に調製される（重合溶液をそのまま用いても良い）。また、調製されたポリイミド前駆体溶液の溶液粘度は10～10000ポイズ、好ましくは40～3000ポイズである。

【0029】

ポリイミド前駆体溶液は、例えば前駆体溶液を円滑な基材上にフィルム状に流

延された後、少なくとも片面に溶媒置換速度調整材を配した積層フィルムとされる。ポリイミド前駆体溶液の流延積層フィルムを得る方法としては特に制限はないが、該ポリイミド前駆体溶液を基台となるガラス等の板上或いは可動式のベルト上に流延した後、流延物表面を溶媒置換速度調整材で覆う方法、該ポリイミド前駆体溶液をスプレー法或いはドクターブレード法を用いて溶媒置換速度調整材上に薄くコーティングする方法、該ポリイミド前駆体溶液をTダイから押出して溶媒置換速度調整材間に挟み込み、両面に溶媒置換速度調整材を配した3層積層フィルムを得る方法などの手法を用いることができる。

【0030】

溶媒置換速度調整材としては、前記多層フィルムを凝固溶媒と接触させてポリイミド前駆体を析出させる際に、ポリイミド前駆体の溶媒及び凝固溶媒が適切な速度で透過する事が出来る程度の透過性を有するものが好ましい。溶媒置換速度調整材の膜厚は5～500μm、好ましくは10～100μmであり、フィルム断面方向に貫通した0.01～10μm、好ましくは0.03～1μmの孔が十分な密度で分散しているものが好適である。溶媒置換速度調整材の膜厚が上記範囲より小さないと溶媒置換速度が速すぎる為に析出したポリイミド前駆体表面に緻密層が形成されるだけでなく凝固溶媒と接触させる際にシワが発生する場合があるので適当でなく、上記範囲より大きいと溶媒置換速度が遅くなる為にポリイミド前駆体内部に形成される孔構造が不均一となる。

【0031】

溶媒置換速度調整材としては、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、セルロース、ポリフッ化エチレン樹脂などを材料とした不織布或いは多孔膜などが用いられ、特にポリオレフィン製の微多孔質膜を用いた際に、製造されたポリイミド多孔質フィルム表面の平滑性に優れるので好適である。

【0032】

複層化されたポリイミド前駆体流延物は、溶媒置換速度調整材を介して凝固溶媒と接触させることでポリイミド前駆体の析出、多孔質化を行う。ポリイミド前駆体の凝固溶媒としては、エタノール、メタノール等のアルコール類、アセトン

、水等のポリイミド前駆体の非溶媒またはこれら非溶媒9.9~50重量%と前記ポリイミド前駆体の溶媒0.1~50重量%との混合溶媒を用いることができる。非溶媒及び溶媒の組合わせには特に制限はないが、凝固溶媒に非溶媒と溶媒からなる混合溶媒を用いた場合に析出したポリイミド前駆体の多孔質構造が均一となるので好適である。

【0033】

多孔質化されたポリイミド前駆体フィルムは、ついで熱処理或いは化学処理が施される。ポリイミド前駆体フィルムの熱処理は、溶媒置換速度調整材を取り除いたポリイミド前駆体多孔質フィルムをピン、チャック或いはピンチロール等を用いて熱収縮が生じないように固定し、大気中にて280~500℃で5~60分間行われる。

【0034】

ポリイミド前駆体多孔質フィルムの化学処理は、脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物を脱水剤として用い、トリエチルアミン等の第三級アミンを触媒として行われる。また、特開平4-339835号公報のように、イミダール、ベンズイミダゾール、もしくはそれらの置換誘導体を用いても良い。

【0035】

ポリイミド前駆体多孔質フィルムの化学処理は、ポリイミド多孔質フィルムを複層構成で製造する場合に好適に用いられる。複層ポリイミド多孔質フィルムは、例えば溶媒置換速度調整材として用いるポリオレフィン微多孔膜表面をポリイミド多孔質層との界面接着性を改良するためにプラズマ、電子線或いは化学処理した後、ポリイミド前駆体溶液流延物と複層化し、凝固溶媒との接触によってポリイミド前駆体溶液流延物を析出、多孔質化し、次いで化学処理を行うことで製造することができる。複層ポリイミド多孔質フィルムの化学処理は、積層する溶媒置換速度調整材の融点或いは耐熱温度以下の温度範囲で行われることが好ましい。

【0036】

熱処理或いは化学処理したポリイミド多孔質フィルムのイミド化率は、50%以上、好ましくは70~99%である。

【0037】

イミド化率は赤外吸収スペクトルを用いる方法(ATR法)により、 740 cm^{-1} 或いは 1780 cm^{-1} のイミド基の特性吸収と、内部標準としてのフェニル基の 1510 cm^{-1} の吸収との吸光度比を計算により求め、別に求めたイミド化率100%のポリイミドフィルムにおける対応する吸光度比との比率として百分率(%)の単位にて示した。

【0038】

このようにして製造されるポリイミド多孔質フィルムは、前記製造条件の選択によっても多少異なるが、空孔率20~80%、好ましくは40~70%、平均孔径 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05\sim 1\mu\text{m}$ である。また、該ポリイミド多孔質フィルムは单層或いは複層のいずれの構成であってもよく、フィルム全体の膜厚が $5\sim 300\mu\text{m}$ に調製され、ポリイミド多孔質層の耐熱温度は200°C以上、また、105°Cで8時間熱処理した際の熱収縮率は±1%以下である。ポリイミド多孔質層の耐熱温度は200°C以上であればよく、上限温度については特に限定されないが、通常500°C以下のポリイミド多孔質層が好適に使用される。なお、本明細書において、耐熱温度とは、例えばDSCで評価したガラス転移温度(T_g)のことをいう。

【0039】

本発明に用いることができるポリアミド多孔膜は、ポリアミドとポリエステルとからなる組成物を有機溶媒処理することによって得ることができる。

本発明に用いることができるポリアミド類として、 ϵ -カプロラクタム、6-アミノカプロン酸、 ω -エナントラクタム、7-アミノヘプタン酸、11-アミノウンデカン酸、9-アミノノナン酸、 α -ピロリドン、 α -ピペリドンなどから得られる重合体や共重合体が挙げられる。

【0040】

ϵ -カプロラクタムの開環重合によるナイロン6、ヘキサンメチレンジアミンとセバシン酸縮重合によるナイロン66、ヘキサンメチレンジアミンとセバシン酸縮重合によるナイロン610、 ω -ラウロラクタムの開環重合または12-アミノドデカン酸によるナイロン12、及び上記の2成分以上の成分を有する共重合ナ

イロンなどが挙げられる。

【0041】

また、メタキシレンジアミン (MXDA) とアジピン酸とから得られる結晶性の熱可塑性ポリマーであるナイロンMXD6が挙げられる。1,4-ジアミンブタンとアジピン酸とから得られるナイロン46が挙げられる。また、ナイロン樹脂のアミド結合の水素をメトキシメチル基で置換されたメトキシメチル化ポリアミドが挙げられる。さらに、テレフタル酸とパラフェニレンジアミンとから得られる芳香族ポリアミドを挙げることもできる。

【0042】

これらのポリアミド類は、他の熱可塑性プラスチックに比較して強靭である。また、耐摩擦係数が小さい。金属に比較して軽く、引っ張り強さが大きい。成形性が優れており量産性に富む。融点が高く、+100℃までなど使用可能温度範囲を持ち、耐熱耐寒性に優れている。金属材料に比較して弾性係数が小さく、衝撃や振動を吸収する。耐油性、耐アルカリ性は特に優れている。

【0043】

ポリアミド類の分子量は特に限定されないが、平均分子量が8,000~50,000、特に10,000~30,000のものが好ましい。

【0044】

ポリエステルとしては、通常のポリエステルやラクトンの開環重合で得られたポリラクトンなどが挙げられる。ポリラクトンとしては、プロピオラクトン(β -ラクトン)、ブチロラクトン(γ -ラクトン)、 δ -バレロラクトン(δ -ラクトン)などの環状エステルを開環重合したものが挙げられる。これらポリエステルの分子量は特に限定されないが、平均分子量が1,000~50,000、特に1,500~20,000のものが好ましい。

【0045】

ポリアミド類とポリエステルの混合割合は、特に限定されないが、ナイロン：ポリエステル=25~75:75~25(重量%)、特に30~70:70~30(重量%)が好ましい。上記の割合を外れると、ナイロンとポリエステルからなる組成物の分散状態が悪くなり、この組成物を用いて製造したナイロン多孔膜

の孔が貫通しにくいなどの問題がある。

【0046】

ポリアミド類とポリエステルの組成物の混合方法としては、キャスト法などの温式方法などの通常の方法が採用できる。キャスト法として、例えばポリアミド類とポリエステルの混合溶液を調製し、キャストしてフィルム化する方法が挙げられる。

【0047】

上記の混合溶液の溶媒としては、ヘキサフルオロイソプロパノール、トリフルオロエタノール、酢酸、m-クレゾール、ギ酸、硫酸、クロロフェノール、トリクロル酢酸、炭酸エチレン、リン酸、ヘキサメチルリン酸トリアミドなどが挙げられる。

【0048】

キャスト溶液の濃度は、通常、20～50wt%である。キャスト温度は、ヘキサフルオロイソプロパノールの場合、通常、室温であるが、条件によっては、より高温であってもよい。ガラス上などに薄く塗布し、好ましくは室温で乾燥して組成物を製造することができる。乾燥する際には、逆さまにして放置してもよい。

【0049】

また、通常の混練機を用いた溶融混練などの乾式法でも混合できる。混練機としては、一軸押出機、二軸押出機、ミキシングロール、バンパリーミキサーなどが挙げられる。溶融混練し、ペレットとして得ることができる。このペレットは射出成形、ブロー成形、押出成形等によって、成形品、フィルム、パイプ、チューブなどの任意の形状に成形される。

【0050】

上記のようにして得られる本発明の多孔性基材の空孔率は、20%～80%、好ましくは30%～70%であるのがよい。

また、平均孔径は、0.01μm～1μm、特に0.05～1μmの範囲内にあることが望ましい。

さらに、基材の厚さは、300μm以下、好ましくは5～300μmであるの

がよい。

【0051】

本発明の多孔性基材はまた、温潤・乾燥時の面積変化が少ないか又はほどんどないことが望ましい。その点において、本発明の多孔性基材は、耐熱温度が200°C以上であり、且つ105°Cで8時間の熱処理を行った場合の熱収縮率が±1%以下であるのがよい。さらに、本発明の多孔性基材は、その内部においてポリマー相と空間相とが網目構造を有して微細な連続孔を形成し、且つ膜の両表面で多孔質構造を有するのがよい。

【0052】

本発明の電解質膜は、多孔性材料からなる基材の表面、特に細孔内表面に、第1ポリマーを充填してなる。第1ポリマーの充填方法は、従来より公知の方法で充填されていても、第1ポリマーの一端が細孔内表面に結合されるような状態で充填されていてもよい。また、第1ポリマーと同種であっても異種であってもよい第3ポリマーが第1ポリマーの他に充填されていてもよい。

【0053】

この第1ポリマーは、イオン交換基を有するのがよい。なお、本明細書において、「イオン交換基」とは、例えば-SO₃H基由来の-SO₃⁻など、プロトンを保持し且つ遊離しやすい基のことをいう。これらが第1のポリマーにペンドント状に存在し、かつ該ポリマーが細孔内を満たすことにより、プロトン伝導性が生じる。したがって、第1ポリマーは、イオン交換基を有する第1のモノマー由来であるのがよい。

【0054】

なお、第1ポリマーを、その一端を細孔内表面に結合するように形成するには、次のような方法がある。例えば、プラズマ、紫外線、電子線、ガンマ線等で基材を励起させて、該基材の少なくとも細孔内表面に反応開始点を生成させて、該反応開始点に第1のモノマーを接触させることにより、第1ポリマーを得る方法である。また、シランカプラー等の化学的方法により、第1ポリマーを細孔内表面に結合させることもできる。さらに、細孔中に第1モノマーを充填し、その内部で重合反応を行わせて第1ポリマーを得る一般的な重合法を用いた後に、得ら

れた第1ポリマーを基材と、例えば上記シランカプラーなどを含むカップリング剤を用いて、化学結合させることもできる。

【0055】

本発明において、その一端が細孔表面に結合した第1ポリマーを得て、該第1ポリマーを充填する場合、プラズマグラフト重合法を用いるのが好ましい。なお、プラズマグラフト重合は、液相法、及び周知の気相重合法を用いて行うことができる。例えば、プラズマグラフト重合法は、基材にプラズマを照射して、基材表面および細孔内表面に反応開始点を生成させた後に、好適には後に第1ポリマーとなる第1のモノマーを周知の液相重合の方法により接触させ、第1のモノマーを基材表面および細孔内部においてグラフト重合させる。なお、プラズマグラフト重合法の詳しい内容については、本発明の発明者らのうちの一部による先行出願、特開平3-98632、特開平4-334531、特開平5-31343、特開平5-237352、特開平6-246141、WO00/54351にも詳しく説明されている（これらの文献はその全体が本明細書に参照として組み込まれる）。

【0056】

本発明の第1のモノマーとして使用可能なモノマーは、好適にはアクリルスルホン酸ナトリウム（SAS）、メタリルスルホン酸ナトリウム（SMS）、pスチレンスルホン酸ナトリウム（SSS）、アクリル酸（AA）などが挙げられる。しかしながら、本発明に使用可能なモノマーは、上記に限定されるものではなく、アリルアミン、アリルスルホン酸、アリルホスホン酸、メタリルスルホン酸、メタリルホスホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸、スチレンスルホン酸、スチレンホスホン酸、アクリルアミドのスルホン酸またはホスホン酸誘導体、エチレンイミン、メタクリル酸など、構造中にビニル基およびスルホン酸、ホスホン酸などの強酸基、カルボキシル基などの弱酸基、1級、2級、3級、4級アミンのような強塩基、弱塩基を有するモノマーおよびそのエステルなどの誘導体であってもよい。なお、モノマーとしてナトリウム塩などの塩のタイプを用いた場合、ポリマーとした後に、それらの塩をプロトン型などにするのがよい。

【0057】

また、これらのモノマーを1種のみ用いてホモポリマーを形成してもよく、2種以上用いてコポリマーを形成してもよい。即ち、基材の細孔内の表面にその一端が結合した第1のポリマーは、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよい。

【0058】

電解質膜のプロトン伝導性は、使用する第1のモノマー及び／又は後述する第3のモノマーの種類に依存しても変化する。よって、高いプロトン伝導性を持つモノマー材料を用いることが望ましい。また、電解質のプロトン伝導性は、細孔内を満たすポリマーの重合度にも依存する。

【0059】

第3ポリマーを用いる場合、第3ポリマーは、第1ポリマーと同じであっても異なっていてもよい。即ち、第3ポリマーとなる第3のモノマーとして、上記で例示した第1ポリマーと後になる第1のモノマーから1種又は2種以上を選択したもの用いることができる。好適な第3モノマーとしては、第3モノマーとして上述したものが挙げられ、且つこれに加えてビニルスルホン酸を挙げができる。なお、第3モノマーとして1種選択した場合、第3ポリマーはホモポリマーであり、第3モノマーとして2種以上を選択した場合、第3ポリマーはコポリマーとすることができる。

【0060】

第3ポリマーを用いる場合、第3ポリマーは、第1ポリマーと化学結合及び／又は物理結合しているのが好ましい。例えば、第3ポリマーが全て第1ポリマーと化学結合していてもよく、又は第3ポリマーが全て第1ポリマーと物理結合していてもよい。また、第3ポリマーの一部が第1ポリマーと化学結合しており、他の第3ポリマーが第1ポリマーと物理結合していてもよい。なお、化学結合として、第1ポリマーと第3ポリマーとの結合が挙げられる。この結合は、例えば第1ポリマーに反応性基を保持させておき、該反応性基と第3ポリマー及び／又は第3モノマーとが反応することなどにより、形成することができる。また、物理結合の状態として、例えば、第1及び第3ポリマー同士が絡み合う状態が挙げられる。

【0061】

なお、第3ポリマーを用いることにより、メタノールの透過（クロスオーバー）を抑制しつつ、かつ細孔内に充填したポリマー全体が細孔内から溶出又は流出することなく、かつプロトン伝導性を高めることができる。特に、第1ポリマーと第4ポリマーとが化学結合及び／又は物理結合することにより、細孔内に充填したポリマー全体が細孔内から溶出又は流出することができない。また、第1ポリマーの重合度が低い場合であっても、第3ポリマー、特に重合度が高い第3ポリマーが存在することにより、得られる電解質膜のプロトン伝導性を高めることができる。

【0062】

本発明の電解質膜は、燃料電池、特に直接型メタノール固体高分子燃料電池又は改質型メタノール固体高分子燃料電池を含むメタノール燃料電池に用いるのが好ましい。本発明の電解質膜は、直接型メタノール固体高分子燃料電池に用いるのが特に好ましい。

【0063】

ここで、メタノール燃料電池の構成を、簡単に説明する。

メタノール燃料電池は、カソード極、アノード極、及び該両極に挟まれた電解質を有してなる。メタノール燃料電池は、改質器をアノード電極側に有し、改質型メタノール燃料電池としてもよい。

【0064】

カソード極は、従来より公知の構成とすることができます、例えば電解質側から順に触媒層及び該触媒層を支持する支持体層を有してなることができる。

また、アノード電極も、従来より公知の構成とすることができます、例えば電解質側から順に触媒層及び該触媒層を支持する支持体層を有してなることができる。

【0065】

【実施例】

本発明を実施例に基づき、さらに詳しく説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。

（基材の調製例1）

テトラカルボン酸成分としてs-BPDAを、ジアミン成分としてDADEを用い、s-BPDAに対するDADEのモル比が0.998で且つ該モノマー成分の合計重量が9.8重量%になるようにNMPに溶解し、40℃、15時間重合を行ってポリイミド前駆体を得た。ポリイミド前駆体溶液の溶液粘度は1000ポイズであった。

【0066】

得られたポリイミド前駆体溶液を、鏡面研磨したSUS板上に厚みが約150μmになるように流延し、溶媒置換速度調整材として透気度550秒／100cのポリオレフィン製微多孔膜（宇部興産（株）製；UP-3025）でシワの生じないように表面を覆った。該積層物をメタノール中に7分間浸漬し、溶媒置換速度調整材を介して溶媒置換を行うことでポリイミド前駆体の析出、多孔質化を行った。

【0067】

析出したポリイミド前駆体多孔質フィルムを水中に15分間浸漬した後、鏡面研磨したSUS板及び溶媒置換速度調整材から剥離し、ピンテンターに固定した状態で、大気中にて320℃、15分間熱処理を行った。このようにして、ポリイミド多孔質フィルムA-1を得た。このポリイミド多孔質フィルムA-1のイミド化率は80%であった。また、ポリイミド多孔質フィルムA-1は、両表面に物理的な孔を有し、フィルム断面方向に貫通孔を有していた。さらに、ポリイミド多孔質フィルムA-1は、内部の細孔構造は、ポリイミドと空間とが3次元網目構造を有していた。

【0068】

ポリイミド多孔質フィルムA-1は、以下の測定法に測定した結果、平均細孔径：0.3μm；空孔率：45%；厚さ：33μm；耐熱温度：280℃；及び熱収縮率：0.34%であった。

【0069】

<平均細孔径>

水銀圧入式細孔径分布測定装置（ユアサアイオニクス（株）製Autoscan-60+500 Porosimeter）を用いて測定した。試料0.1g～0.3gを、250℃、6

0分間乾燥し、ガス吸着測定した試料を上記で測定した。なお、以下に測定条件を示す。即ち、サンプルセル：スマールセル（ $10\phi \times 3\text{cm}$ ）；測定レンジ：全域；測定範囲：細孔直径 $400\mu\text{m} \sim 3.4\text{nm}$ （圧力範囲：0.1~60,000PSIA）；計算範囲：細孔直径 $400\mu\text{m} \sim 3.4\text{nm}$ ；水銀接触角：14°；水銀表面張力： 480dyn/cm ；測定セル容積： 0.5cm^3 ；測定回数：1回；であった。

【0070】

<空孔率>

所定の大きさに切取った多孔質フィルムA-1の膜厚及び重量を測定し、目付重量から空孔率を次の式Xによって求めた。式X中、Sは多孔質フィルムの面積、dは膜厚、wは測定した重量、Dはポリイミドの密度を意味し、ポリイミドの密度は1.34とした。

$$\text{空孔率} = S \times d \times D / w \times 100 \quad \text{式X.}$$

【0071】

<厚さ>

多孔質フィルムの厚さは、接触式測定法により測定した。

<耐熱温度>

上述したように、耐熱温度とは、例えばDSCで評価したガラス転移温度（Tg）のことをいい、測定器（セイコーインスツルメント社製、SSC5200 TGA320）により、窒素下、昇温条件： $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で示差熱を測定した。

【0072】

<熱収縮率>

所定の長さに目盛りを記した試料を、無拘束状態で 105°C に設定したオープン中で8時間静置し、取出した後の寸法を測定した。熱収縮率は次の式Yに従う。式Y中、L1はオープンから取出した後のフィルム寸法を意味し、L0は初期のフィルム寸法を意味する。

$$\text{熱収縮率} = L_1 / L_0 \times 100 \quad \text{式Y.}$$

【0073】

(実施例1)

上記で得られたポリイミド多孔質フィルムA-1を多孔性基材として用いて、電解質膜を形成した。充填する第1ポリマーとして、次に述べるAAVS系を用いて、膜B-1を得た。

<AAVS系>

アクリル酸79mol%、ビニルスルホン酸ナトリウム20mol%、及び架橋剤であるジビニルベンゼン1mol%が70wt%となるような水溶液を調製し、アクリル酸及びビニルスルホン酸の合計量100mol%に対して、水溶性アゾ系開始剤：2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド(以下、「V-50」と略記する)1mol%を添加した液を用意した。この液に基材A-1を浸漬し、6分間可視光を照射した後、50℃のオーブン中で18時間加熱した。

【0074】

その後、膜の表面の余分なポリマーを除去し、大過剰の1N塩酸を用いてイオン交換した後、蒸留水で十分に洗浄し、さらに50℃のオーブン中で乾燥させて膜B-1を得た。乾燥後に膜B-1の質量を測定し、重合前の質量と比較して重合量を計算した。重合量は0.1~1.5mg/cm²であった。なお、重合後の膜厚は約35μmであった。

【0075】

得られた膜B-1について、1) 膜面積変化率測定、2) メタノール透過性能評価、3) プロトン伝導率測定、を行った。各々の測定方法又は評価方法を以下に示す。また、得られた結果を図1及び図2に示す。図1は、膜面積変化率測定の結果とプロトン伝導率測定の結果とをグラフ化したものであり、図2は、メタノール透過性能評価の結果とプロトン伝導率測定の結果とをグラフ化したものである。

【0076】

<膜面積変化率測定>

乾燥状態における膜の面積を測定した(S_d)。また、膜を25℃の水中に浸漬し、一昼夜保持した後の水中での膜面積を測定した(S_s)。乾燥状態(S_d)と膨潤状態(S_s)との面積変化率 ϕ_s (%)を以下の式Aで求めて評価した

$$\phi_s = \{100 (S_s - S_d)\} / S_s \quad \text{式A。}$$

【0077】

<メタノール透過性能評価>

50℃における浸透気化実験を行った。供給液はメタノール／水（重量比）=1/9であり、透過側を減圧し、透過流速が定常になるまで行った。なお、用いた装置の構成は以下の通りであった。即ち、膜をステンレス製セルに挟み、膜上面に上記供給液を入れ、攪拌した。供給液中にはヒータ及び測温抵抗体を挿入し、温度を50℃に保った。膜下面はコールドトラップを経由した後に、真空ポンプを設置した。膜下面、即ち透過側を減圧し、コールドトラップ中に膜を透過したメタノール・水蒸気を捕集した。捕集した蒸気（コールドトラップ中で固形）を加熱溶解後、液体として取り出し、その重量から全透過フラックスを、またガスクロマトグラフ分析により透過蒸気組成を、それぞれ測定した。膜透過性能が安定するまでの数時間のデータは無視し、膜透過性能が時間に対して一定となる値を、定常状態の透過性として評価した。なお、定常状態に達したメタノールの透過フラックスは一般に、0.01~5 kg/m² h程度であった。

【0078】

<プロトン伝導率測定>

膜を水（温度：25℃）中で膨潤させ、その後2枚の白金箔電極で膜を挟んでプロトン伝導性測定用試料を作製し、ヒューレット・パッカード社製HP4192Aによりインピーダンス測定を行った。

【0079】

(実施例2)

実施例1のAAVS系の代わりに、次に述べるATBS系を用いて、膜B-2を得た。

<ATBS系>

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（以下、「ATBS」と略記する）99mol%と架橋剤：メチレンビスアクリルアミド1mol%との混合モノマーを水で50wt%まで希釈した水溶液を調製し、ATBS及びメチ

レンビスアクリルアミドの合計量100mol%に対して、水溶性アゾ系開始剤V-50 1mol%を添加した液を用意した。この液に基材A-1を浸漬し、6分間可視光を照射した後、50℃のオープン中で18時間加熱した。

【0080】

その後、膜の表面の余分なポリマーを除去し、大過剰の1N塩酸を用いてイオン交換した後、蒸留水で十分に洗浄し、さらに50℃のオープン中で乾燥させて膜B-2を得た。乾燥後に膜B-1の質量を測定し、重合前の質量と比較して重合量を計算した。重合量は0.1~1.5mg/cm²であった。なお、重合後の膜厚は約35μmであった。

膜B-3も実施例1と同様に、1) 膜面積変化率測定、2) メタノール透過性能評価、3) プロトン伝導率測定、を行った。得られた結果を図1及び図2に示す。

【0081】

(比較例1)

実施例1の基材A-1の代わりに、多孔性ポリテトラフルオロエチレン膜(膜厚70μm、細孔径:100nm)を用いた以外は、実施例1と同様に調製を行い、膜B-C1を得た。

【0082】

(比較例2)

実施例1の基材A-1の代わりに、多孔性ポリテトラフルオロエチレン膜(膜厚70μm、細孔径:50nm)を用いた以外は、実施例1と同様に調製を行い、膜B-C2を得た。

(比較例3)

実施例1で得られた膜B-1の代わりに、Nafion117を用いた(膜B-C3)。

【0083】

膜B-C1~B-C3についても、膜B-1及びB-2と同様に、1) 膜面積変化率測定、2) メタノール透過性能評価、3) プロトン伝導率測定、を行った。得られた結果を図1及び図2に示す。

【0084】

図1からわかるように、本発明の基材A-1を用いた膜B-1及びB-2は、膜面積変化が少なく、横軸とほぼ同じ位置に点在することがわかる。したがって、本発明の基材を用いていない膜B-C1～B-C3よりも膜面積変化が少ないことがわかる。

また、図2からわかるように、本発明の基材A-1を用いた膜B-1及びB-2は、プロトン伝導率が高く、且つメタノール透過性が少ないため、電解質膜に求められる特性を有することがわかる。

【0085】

【発明の効果】

本発明により、上記要件を満たす電解質膜を提供することができる。特に、本発明により、i) メタノール透過阻止性に優れ、iii) 面積変化がないか又は低下したものであり、且つiv) プロトン伝導性が優れた電解質膜を提供することができる。

また、本発明により、上記効果の他に、又は上記効果に加えて、上記の要件を有する電解質膜を有する燃料電池、特に固体高分子型燃料電池、より具体的には直接型メタノール固体高分子型燃料電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

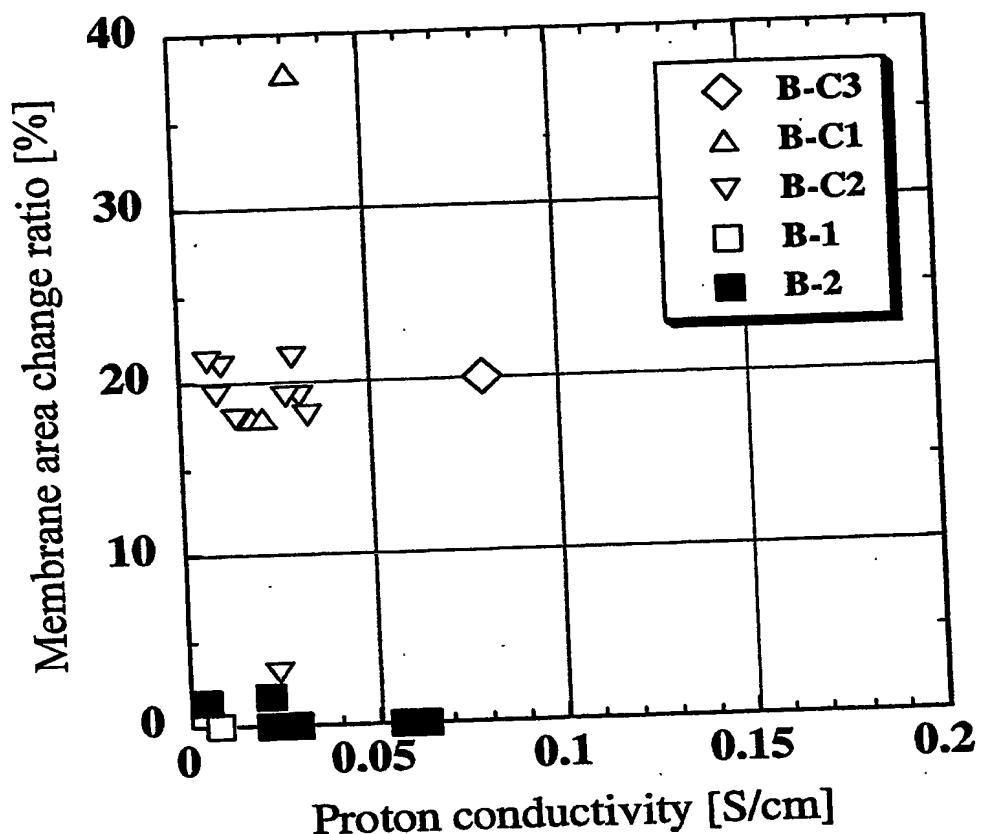
【図1】 膜面積変化率測定結果とプロトン伝導率測定結果とをグラフ化したものである。

【図2】 メタノール透過性能評価結果とプロトン伝導率測定結果とをグラフ化したものである。

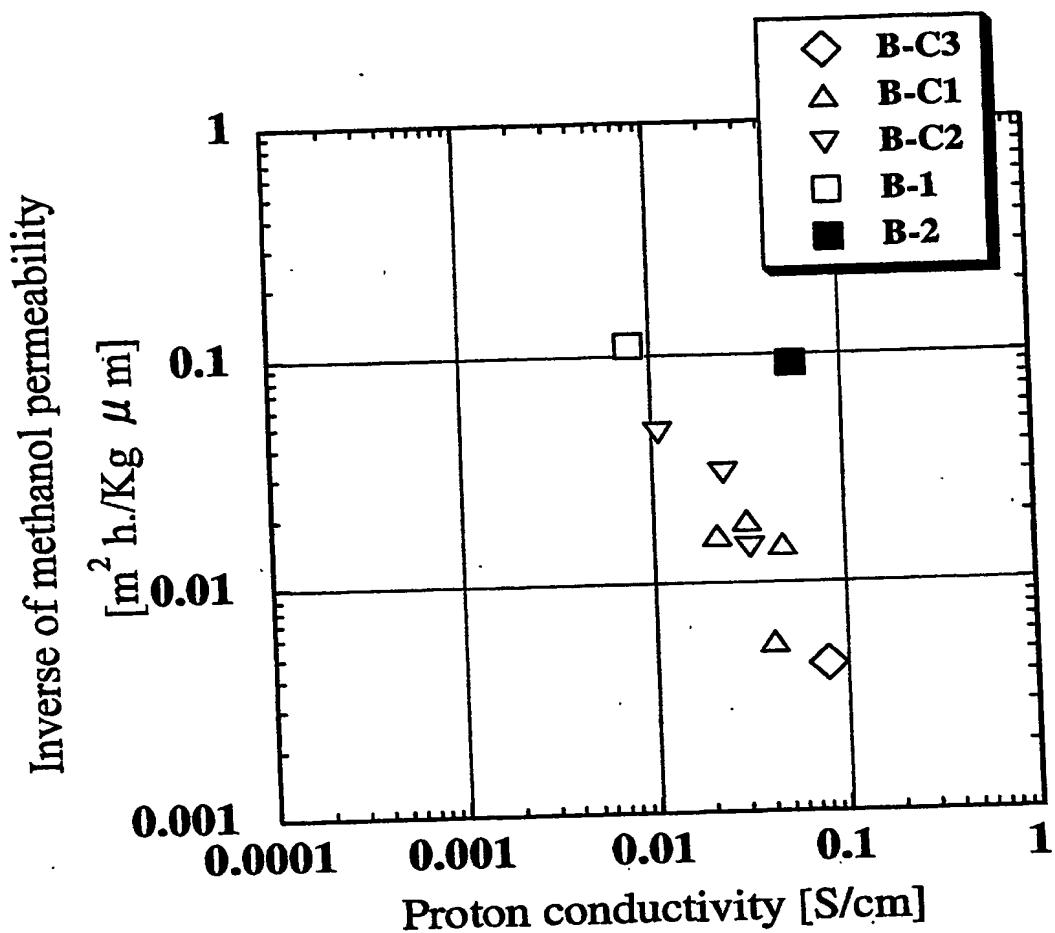
【書類名】

図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 i) メタノール透過阻止性に優れ、iii) 面積変化がないか又は低下したものであり、且つiv) プロトン伝導性が優れた電解質膜、及び該電解質を用いた燃料電池、特に固体高分子型燃料電池、より具体的には直接型メタノール固体高分子型燃料電池を提供の提供。

【解決手段】 多孔性基材の細孔にプロトン伝導性を有する第1ポリマーを充填してなる電解質膜であって、前記多孔性基材が、ポリイミド類及びポリアミド類からなる群から選ばれる少なくとも1種の第2ポリマーを有してなる電解質膜；及び該電解質を用いた燃料電池により、上記課題を解決する。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号

[396020800]

1. 変更年月日 1998年 2月24日

[変更理由]

住 所

氏 名

名称変更

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

科学技術振興事業団

出願人履歴情報

識別番号 [000000206]

1. 変更年月日 2001年 1月 4日

[変更理由] 住所変更

住 所 山口県宇部市大字小串1978番地の96

氏 名 宇部興産株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.